Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 542.61; 541.486; 660.61.53

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Г. В. Иллювиева

Возможность применения нафтеновых кислот для экстракции некоторых цветных металлов установлена давно [Харичков, 1910, 1912], однако более детальные исследования этого экстрагента опубликованы лишь в последние годы. Так, А. Флетчером и его сотрудниками [Fletcher, Wilson, 1961; Fletcher, Flett, 1964; Fletcher, Hester, 1964; Fletcher, Flett, Wilson, 1964; Fletcher, Flett, 1965] установлена зависимость экстракции металлов раствором нафтеновой кислоты в керосине от величины pH и показана возможность разделения некоторых металлов этим методом. Результатом исследований явились несколько патентов на практическое разделение металлов [Fletcher, 1959, 1963]. Этот процесс применен для выделения меди и цинка из растворов, получаемых выщелачиванием пиритных огарков [Olteanu, Mira, Moldovan, 1963]. Исследована возможность применения нафтеновых кислот для экстракции редких и редкоземельных металлов [Эфендиев, Алекперов, 1962].

Исследования показали, что нафтеновые кислоты можно успешно применять для экстракции многих металлов. Низкая растворимость кислот в воде, возможность выделения их из отходов от обработки нефти и, как следствие, сравнительная дешевизна обусловливают целесообразность широкого применения этого экстрагента в цветной металлургии.

Существенным недостатком нафтеновых кислот является невозможность экстракции ионов трехвалентного железа, неизбежных во всех растворах, которые получаются в процессе гидрометаллургической переработки руд цветных металлов. Согласно всем патентам, выделение железа рекомендуется производить избирательным осаждением его гидроокиси или с помощью иного экстрагента [Fletcher, Flett, Wilson, 1964].

Выяснение причин особого поведения ионов трехвалентного железа и определение возможности применения нафтеновых кислот для экстракционного разделения различных металлов требует детального изучения состава экстрагирующихся соединений. Число исследований в этом направлении очень ограничено, и они в основном относятся к условиям, далеким от практики. Состав соединений изучался при громадном избытке экстрагента (10—20-кратном против стехиометрии), тогда как на практике уменьшение объема производственного оборудования требует применения минимально возможного количества экстрагента [Fletcher Flett, 1964; Шихеева, 1963; 1965].

Исследованиями Ленинградского горного института в течение последних пяти лет определялась возможность применения нафтеновых кислот

для экстракционного разделения некоторых цветных металлов, причем во всех случаях использовались стехиометрические количества экстрагента. Выполненные исследования позволили предложить технологические схемы переработки руд.

В настоящей работе приведены результаты исследований экстракции металлов стехиометрическим количеством экстрагента. Для экстракции

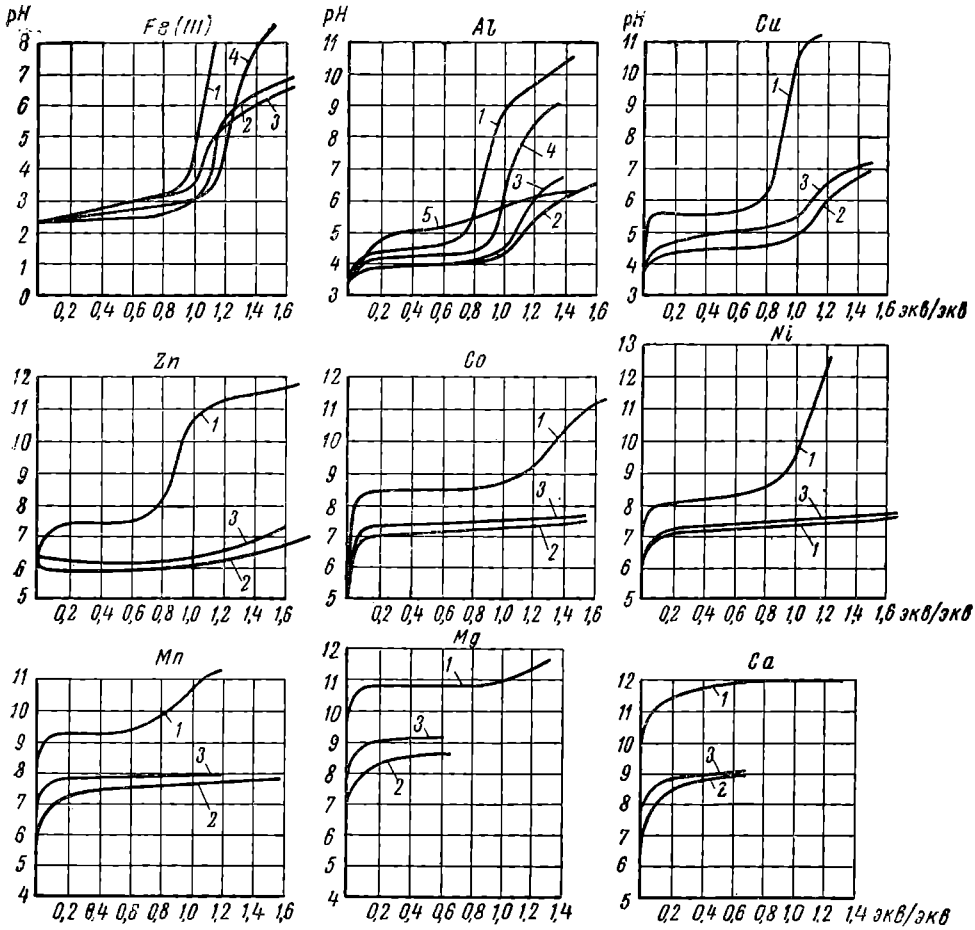


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов солей металлов. Концентрация 0,016—0,024 *г-экв/л*.

1 — 0,2 N раствором едкого натра ; *2* — 0,16N раствором нафтената натрия; *3* — то же в присутствии керосина; *4* — 0,2N раствором NaOH в присутствии эквивалентного металлу количества 0,11N раствора нафтеновой кислоты; *5* — то же 0,234N раствором Na_2CO_3.

использованы нафтеновые кислоты, выделенные из технических продуктов (асидол I и II сорта) путем отгонки при 120—200° С и остаточном давлении 7—9 *мм рт. ст.* Полученный продукт соломенно-желтого цвета содержал 95—96% кислот со средним молекулярным весом 210—230, что соответствует кислотам, в молекулу которых входит 13—14 атомов углерода. Согласно данным Б. М. Рыбака [1948] и С. С. Наметкина [1955], они представляют собой смесь моноциклических производных пентаметилена с общей формулой $C_nH_{2n-2}O_2$, причем в большинстве случаев карбоксильная группа отделяется от кольца более или менее длинной углеводородной цепью. Методом инфракрасной спектроскопии установлена

димеризация кислот, которая сохраняется и при растворении кислот в углеводородах.

Потенциометрическое титрование. Для определения условий образования нафтенатов металлов предварительно проведены опыты потенциометрического титрования растворов солей металлов водным раствором нафтената натрия, полученным смешением эквивалентных количеств нафтеновой кислоты и едкого натра. Для сравнения в тех же условиях производилось титрование раствором едкого натра. Растворы едкого натра или нафтената натрия добавляли небольшими порциями при механическом перемешивании и измеряли величину pH стеклянным электродом и потенциометром ЛП-58. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Измерения производились при 16—17° С.

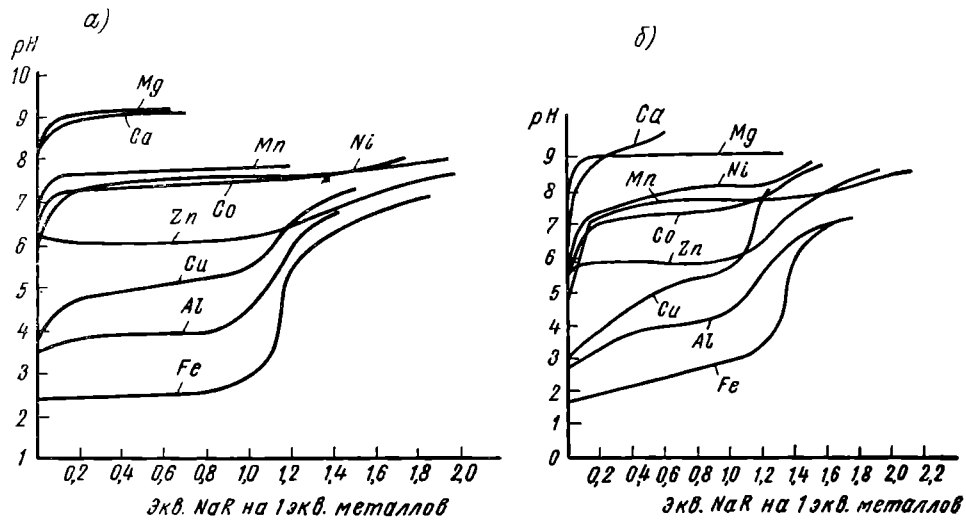


Рис. 2. Потенциометрическое титрование растворов солей металлов нафтенатом натрия в присутствии керосина. Концентрация соответственно металлов и нафтената натрия, *г-экв/л*: *а* — 0,016—0,025 и 0,16; *б* — 0,16—0,25 и 0,82.

Как видно из рис. 1, нафтенаты во всех случаях образуются при более низких значениях pH, чем гидроокиси (или основные соли), причем для различных металлов разница в величинах pH, соответствующих этим двум процессам, не одинакова и, как правило, возрастает с увеличением pH гидратообразования. Наименее различны величины pH для ионов трехвалентного железа.

Присутствие органического растворителя несколько повышает величину pH мылообразования. Гидратообразование во всех случаях (кроме кобальта) заканчивается при расходах едкого натра меньших эквивалентного. Это указывает на образование основных солей и подтверждается изменением величины pH в процессе гидратообразования. Окончание процесса мылообразования, что можно обнаружить только для металлов, у которых этот процесс заканчивается при $pH < 7$, наоборот, требует расхода нафтената, превышающего эквивалентный. Это, возможно, обусловлено одновременно протекающим процессом гидролиза. Величины pH, соответствующие процессам образования нафтенатов и гидратов металлов и определенные по Х. Т. Бриттону [1936], приведены в табл. 1.

По возрастающей величине значения pH равновесной водной фазы в процессе образования нафтенатов металлы располагаются в следующий ряд (рис. 2, *а*): Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}.

Таблица 1

Потенциометрическое титрование растворов солей металлов растворами NaOH и нафтената натрия NaR

Металл	Исходный раствор		Раствор для титрования		pH осаждения		Количество вещества, необходимое для осаждения, *экв*
	Концентрация, *г-экв/л*	pH	Наименование	Концентрация, *г-экв/л*	Начала	Конца	
Fe (III)	0,0250	2,40	NaOH	0,200	2,40	3,35	0,95
			NaR	0,230	2,40	2,70	1,09
Al	0,0160	3,40	NaOH	0,200	4,25	4,65	0,76
			NaR	0,164	3,70	4,10	1,02
			NaR	0,164	3,70	4,10	1,02
Cu	0,0240	3,70	NaOH	0,200	5,60	5,60	0,81
			NaR	0,164	4,30	4,70	1,04
			NaR	0,164	4,45	5,50	1,05
Zn	0,0165	6,12	NaOH	0,200	7,00	7,50	0,80
			NaR	0,164	5,80	6,00	1,20
			NaR	0,164	6,15	6,15	1,04
Co	0,0165	5,45	NaOH	0,200	8,25	8,65	1,07
			NaR	0,164	7,00	—	—
			NaR	0,164	7,25		
Ni	0,0210	5,80	NaOH	0,200	7,95	8,70	0,92
			NaR	0,164	7,20	—	—
			NaR	0,164	7,10		
Mn	0,0166	4,70	NaOH	0,200	8,90	9,20	0,72
			NaR	0,164	7,10	—	—
			NaR	0,164	7,60		
Mg	0,0200	6,20	NaOH	0,200	10,70	10,75	0,90
			NaR	0,164	8,20	—	—
			NaR	0,164	8,95		
Ca	0,0188	6,20	NaOH	0,200	(11,0) 11,9		
			NaR	0,164	8,50		
			NaR	0,164	8,80		

Примечания. 1. Титровались растворы сульфатов всех металлов кроме Ca, для которого титровался хлорид. 2. Третья строка показателей для каждого металла относится к титрованию в присутствии керосина.

Увеличение концентрации металлов в 10 раз не изменяет порядка их расположения в этом ряду. Меняются местами только Ni^{2+} с Mn^{2+} и Ca^{2+} с Mg^{2+} Изменение pH в процессе титрования растворов более высоких концентраций свидетельствует об изменении состава образующихся соединений (рис. 2, *б*).

Анализ органических фаз, полученных в процессе потенциометрического титрования более концентрированных растворов (табл. 2), показывает, что одновременно с железом (III), медью, кобальтом, никелем и марганцем в органический слой переходит эквивалентное количество экстрагента, тогда как при титровании алюминия, цинка и кальция количество экстрагента в органическом слое значительно выше, а при титровании магния несколько ниже эквивалентного.

Исследование органических фаз методом инфракрасной спектроскопии во всех случаях, кроме железа, полностью согласуется с данными

Таблица 2

Потенциометрическое титрование растворов солей металлов раствором нафтената натрия в присутствии керосина

Металл	Исходный раствор		Введено всего $\frac{NaR\ экв}{Me\ экв}$	pH мылообразования		Органическая фаза			Извлечено в органическую фазу, %	
	Концентрация, *г-экв/л*	pH		начала	конца	Концентрация, *г-экв/л*		$\frac{(HR+R^-)}{Me}$		
						металла	экстрагента		металла	экстрагента
Fe (III)	0,252	1,65	1,57	1,65	3,45	0,410	0,420	1,03	81,5	53,3
Al	0,161	2,70	1,73	2,70	4,30	0,059	0,095	1,61	73,5	35,0
Cu	0,240	3,00	1,23	3,15	5,55	0,223	0,247	1,11	93,0	83,6
Zn	0,165	5,37	1,88	5,80	5,85	0,079	0,106	1,35	47,8	34,2
Co	0,170	3,98	1,55	7,00	7,55	0,130	0,133	1,01	76,5	51,5
Mn	0,166	3,72	2,08	7,15	8,00	0,140	0,135	0,96	84,5	37,3
Ni	0,210	4,22	1,48	7,10	8,15	0,190	0,216	1,14	90,5	69,3
Mg	0,202	6,25	1,30	8,95	9,10	0,140	0,102	0,73	69,2	39,0
Ca	0,188	6,40	1,05	8,40	10,2	0,027	0,036	1,33	14,3	16,8

Примечание. Для титрования использованы растворы сульфатов металлов. Исключение составляет кальций, для которого титровался раствор хлорида.

химического анализа, указывая на значительные количества свободной нафтеновой кислоты в случае алюминия и цинка и практическое отсутствие ее для остальных металлов. Образование свободной органической кислоты обусловлено, по-видимому, гидролизом нафтенатов по уравнению

$$MeR_n + x\,H_2O \rightleftarrows Me(OH)_x R_{n-x} + x\,HR.$$

Образующиеся при этом основные соли цинка и алюминия в виде клейкой студенистой массы оседают на дно стакана при жидком прозрачном органическом слое, что обусловливает неполную экстракцию металлов. Основные соли, хотя и в меньшей степени, образуются и для других металлов (Co, Ni, Mn), что подтверждается некоторым смещением полос поглощения в инфракрасных (ИК) спектрах.

Низкое извлечение кальция в органический слой при отсутствии в нем свободной нафтеновой кислоты (по данным ИК спектров) и некоторый избыток ионов экстрагента над ионами кальция объясняются тем, что при pH 10,2, соответствующем концу титрования, в органический слой наряду с нафтенатом кальция переходит и нафтенат натрия (установлено специальным опытом). Малорастворимые основные нафтенаты кальция образуют самостоятельную фазу.

Многократное повторение анализов органических фаз, полученных в процессе потенциометрического титрования растворов сульфата Fe (III), подтверждает наличие большого количества свободной нафтеновой кислоты (около 60—70%) при эквивалентных количествах экстрагента и металла в органическом слое. Это, несомненно, свидетельствует об образовании основных солей железа, обладающих, однако, высокой растворимостью в органических растворителях.

Экстракция. Металлы экстрагировались следующим образом. К раствору сульфата металла добавляли эквивалентное количество экстрагента в виде раствора в керосине, а затем при перемешивании порциями вводили раствор соды или едкого натра. После этого перемешивание продолжали еще 20 *мин*, что по данным предварительных опытов достаточно для установления равновесия. Измеряли pH водной фазы и отбирали пробу одной из фаз для анализа. Затем опыт продолжали. Пробу отбирали от фазы, не

имеющей осадка. При наличии осадка на границе раздела фаз анализировали прозрачную часть органической фазы. Перед анализом пробу фильтровали через сухой бумажный фильтр. Общее количество соды или едкого натра на 15—20% превышало эквивалентное.

По данным анализов вычисляли извлечение металла в органическую фазу, содержание металла в неанализируемой фазе и коэффициент распределения. При расчете учитывали количества металла, удаленного с про-

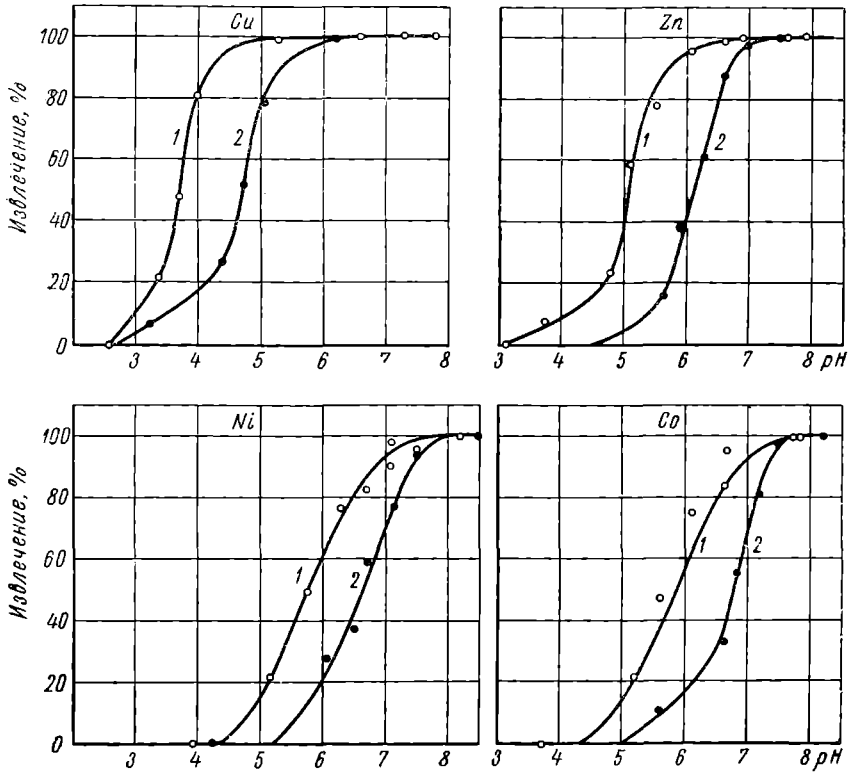


Рис. 3. Экстракция металлов эквивалентным количеством нафтеновой кислоты при нейтрализации содой. Концентрация соответственно металла и экстрагента, *г-экв/л*: *1* — 0,50—0,56 и 0,95; *2* — 0,050—0,056 и 0,095.

бами. Справедливость расчета контролировали анализом обеих конечных фаз на содержание металла и экстрагента. Совпадение расчетных и экспериментальных определений концентраций было вполне удовлетворительное.

Кобальт, никель, цинк и медь экстрагировались из растворов их сульфатов концентрацией около 0,05 и 0,5 *г-экв/л*, соответственно 0,1 и 1,0N растворами экстрагента. Во всех случаях эквивалентное количество экстрагента обеспечивает полное извлечение металлов с образованием жидких, легко подвижных органических фаз, что свидетельствует о хорошей растворимости нафтенатов исследованных металлов в керосине *.

Понижение концентрации металлов в исходном растворе смещает область их экстракции в сторону более высоких значений pH (рис. 3).

---

* В процессе экстракции анализировались водные фазы, поэтому конечная органическая фаза имела избыток экстрагента до 15—20%. Это снижало возможность гидролиза образующихся нафтенатов.

При уменьшении концентрации в 10 раз значение $pH_{1/2}$ повышается на единицу (табл. 3). Несмотря на неизбежное значительное изменение концентрации экстрагента, между логарифмом коэффициента распределения металлов $\lg \alpha$ и величиной pH сохраняется линейная зависимость. При этом угловой коэффициент для более концентрированных растворов значительно ниже валентности металлов, тогда как для более разбавленных растворов (всех металлов, кроме никеля) приближается к величине валентности (табл. 3, рис. 4).

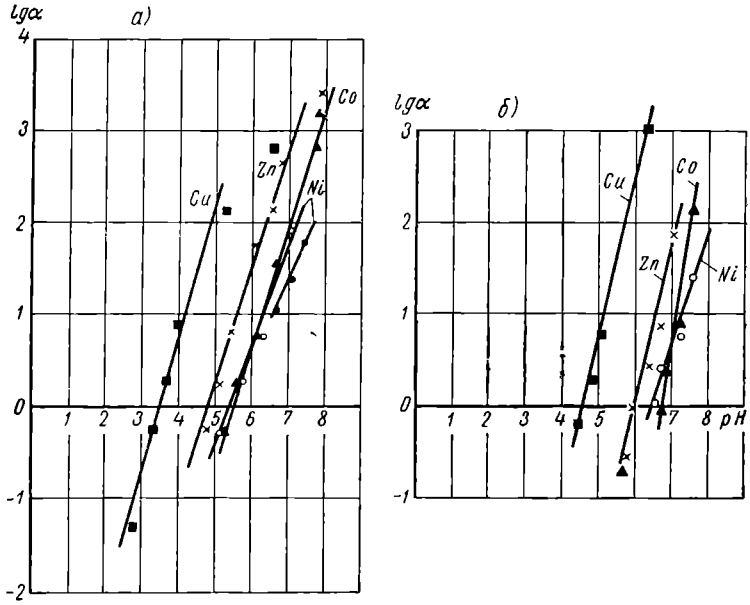


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения металла от pH при экстракции металлов эквивалентным количеством нафтеновой кислоты и нейтрализации содой. Концентрация соответственно металла и экстрагента, *г-экв/л*: *а* — 0,50—0,56 и 0,95; *б* — 0,050—0,056 и 0,095.

Введение значительного избытка соды (до двухкратного) не нарушает процесса экстракции, но несколько затрудняет разделение фаз, так как понижает концентрацию свободного экстрагента и усиливает процесс

Таблица 3

Показатели экстракции металлов нафтеновой кислотой при эквивалентном ее количестве и нейтрализации содой

Соль	Концентрация исходного раствора, *г-экв/л*	Концентрация экстрагента, *г-экв/л*	pH равновесной водной фазы при извлечении		$\lg \alpha = a + b\,pH$	
			50%	98%	*a*	*b*
$CoSO_4$	0,500	0,95	5,75	6,95	—7,05	1,28
$CoSO_4$	0,050	0,095	6,75	7,50	—17,40	2,60
$NiSO_4$	0,512	0,95	5,80	7,60	—6,60	1,20—0,80
$NiSO_4$	0,051	0,095	6,55	7,95	—8,30	1,30
$ZnSO_4$	0,562	0,95	5,15	6,75	—5,95	1,24
$ZnSO_4$	0,056	0,095	6,10	7,25	—10,00	1,70
$CuSO_4$	0,516	0,95	3,75	5,00	—5,25	1,50
$CuSO_4$	0,051	0,095	4,75	6,30	—8,20	1,80
$MnSO_4$	0,199	0,93	5,90	7,80	—3,10	0,62
$FeSO_4$	0,358—0,400	1,00—1,02	5,00	7,30	—7,60	1,00—1,20

гидролиза получившихся нафтенатов. Анализ водных фаз показывает, что избыток соды взаимодействует с нафтеновой кислотой по реакции

$$Na_2CO_3 + HR \rightleftarrows NaHCO_3 + NaR.$$

Марганец (II) и железо (II) также полностью экстрагируются эквивалентным количеством нафтеновой кислоты при введении соды с образованием жидких легкоподвижных органических фаз (рис. 5). Между $\lg \alpha$ и величиной pH выдерживается линейная зависимость, но угловой коэффициент для железа равен 1,0—1,2, а марганца даже 0,62, т. е. значительно ниже валентности экстрагируемых ионов (табл. 3). Реэкстракция железа серной кислотой происходит значительно медленнее, чем всех остальных металлов, причем в реэкстракте 85—90% железа находится в трехвалентном состоянии.

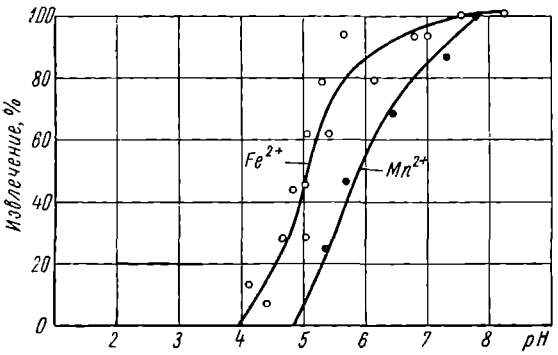


Рис. 5. Экстракция железа (II) и марганца (II) эквивалентным количеством 1,0N раствора нафтеновой кислоты при нейтрализации содой. Концентрация металлов, *г-экв/л*: Fe — 0,36—0,40; Mn — 0,20.

Кальций и магний можно экстрагировать эквивалентным количеством нафтеновой кислоты только при введении едкого натра. Органическая фаза, образующаяся при экстракции магния, жидкая, а при экстракции кальция — полутвердая масса. При замене едкого натра содой полной экстракции этих металлов достигнуть не удается, так как невозможно создать достаточно высокие значения pH (получающийся буферный раствор поддерживает pH примерно равным 8,5). Кроме того, при экстракции кальция значительная часть образующегося карбоната концентрируется на границе раздела фаз и не взаимодействует с экстрагентом (рис. 6).

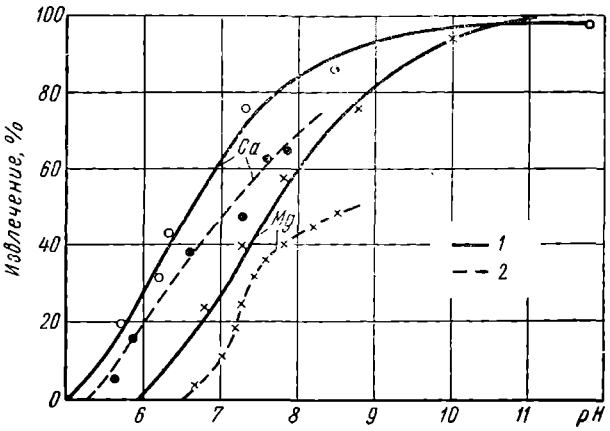


Рис. 6. Экстракция Ca и Mn эквивалентным количеством 1,0N раствора нафтеновой кислоты. Концентрация металлов 0,20 *г-экв/л*. Нейтрализация: *1* едким натром; *2* — содой.

Для трехвалентных металлов (Fe, Al) экстракция прекращается, как только значение pH достигает определенной величины (2,6—2,8 для Fe и 4,0—4,2 для Al). Дальнейшее введение соды вызывает образование третьей (твердой) фазы — малорастворимых основных солей металлов, которые не взаимодействуют с экстрагентом при сколь угодно длительном перемешивании. Твердая фаза исчезает только после того, как значение pH возрастает до 5—7, причем металл полностью извлекается в органическую фазу, которая является жидкой, легко подвижной в случае железа

и вязкой полутвердой в случае алюминия. Избежать образования твердых фаз при экстракции этих металлов можно только при 6—8-кратном избытке экстрагента (рис. 7, 8). В случае отсутствия свободной кислоты в исходном водном растворе и введении 6-кратного избытка экстрагента полная экстракция металлов достигается при эквивалентном количестве

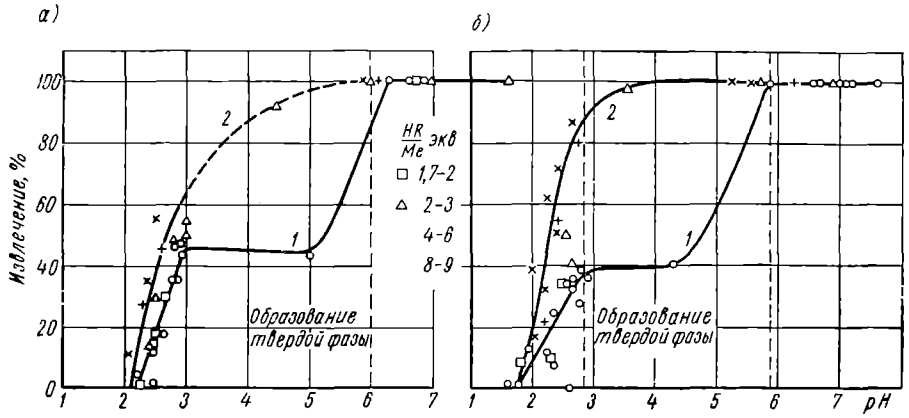


Рис. 7. Экстракция железа (III) нафтеновой кислотой, нейтрализация содой. Концентрация металла в исходном растворе, *г-экв/л*: *а* — 0,050; *б* — 0,45—0,53. $\frac{HR}{Me}$ *экв*: *1* — 0,85—1,2; *2* — ▷2.

соды. Замена соды едким натром или введение нафтената натрия в присутствии керосина несколько уменьшают количество образующихся твердых фаз. Твердые фазы образуются и при обменной экстракции трехвалентного железа нафтенатами меди или кобальта.

На характер процесса экстракции трехвалентных металлов не влияют концентрация металла в растворе и концентрация экстрагента. В любом случае при эквивалентном количестве экстрагента в определенном диапазоне значений pH (соответствующих образованию основных солей и гидратов окиси металла) возникают твердые фазы, не взаимодействующие с экстрагентом, причем количество их возрастает при увеличении продолжительности смешения фаз и постоянном значении pH.

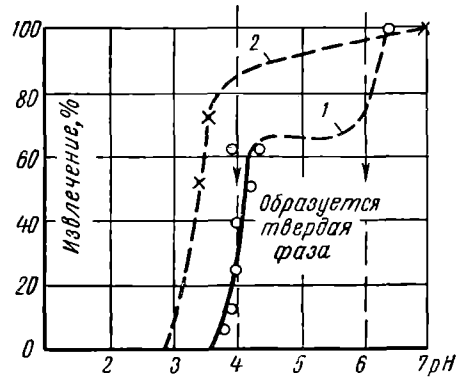


Рис. 8. Экстракция алюминия нормальным раствором нафтеновой кислоты при нейтрализации содой и количестве экстрагента: *1* — эквивалентном; *2* — шестикратном эквивалентному.

Расположение металлов в экстракционном ряду по возрастающим значениям pH не совпадает с установленным ранее рядом образования нафтенатов (рис. 9). Это обусловлено тем, что экстракция определяется не только образованием нафтената, но и растворимостью его в органическом растворителе. По величине pH, соответствующей экстракции 50% металла эквивалентным количеством экстрагента из растворов концентрацией 0,2—0,5N, металлы располагаются в следующий ряд: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} Причем положение металлов, экстрагирующихся при близких значениях pH (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}),

может изменяться при изменении их концентрации и природы реагента-нейтрализатора (сода, едкий натр).

Образование основных солей трехвалентных металлов, не взаимодействующих с экстрагентом в довольно широком диапазоне pH, исключает избирательную экстракцию этих металлов эквивалентным количеством экстрагента. Осуществление этого процесса возможно только в присутствии не менее чем шестикратного избытка экстрагента, однако и в этом случае необходимо продолжительное и интенсивное смешение фаз.

Обсуждение результатов. Сопоставление данных потенциометрического титрования и экстракции с результатами химического анализа получающихся органических фаз и их ИК спектрами позволяет высказать

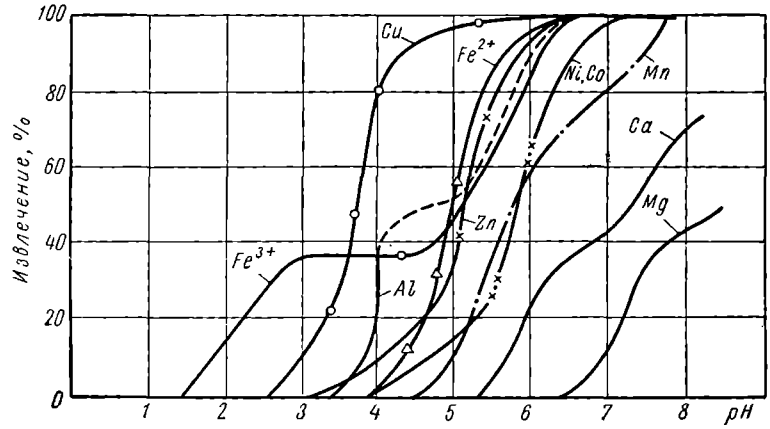


Рис. 9. Экстракция металлов эквивалентным количеством нафтеновой кислоты при нейтрализации содой и концентрации металлов 0,2—0,5 *г-экв/л*.

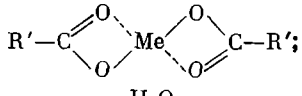
предположение о механизме процесса экстракции металлов эквивалентным количеством нафтеновой кислоты и составе образующихся соединений.

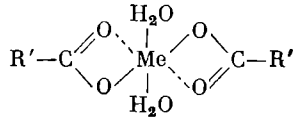
Двухвалентные металлы, экстрагирующиеся при значениях pH, обеспечивающих достаточно высокую концентрацию аниона нафтеновой кислоты в растворе ($pH > 4 \div 5$), образуют средние соли, которые в результате гидролиза или при повышении pH переходят в основные соли, сольватированные молекулами экстрагента. Как те, так и другие хорошо растворимы в органических растворителях. Процесс можно выразить суммарными уравнениями

$$Me^{2+}_{вод} + (HR)_{2орг} + Na_2CO_{3вод} \rightleftarrows MeR_{2орг} + CO_{2газ} + H_2O_{вод} + 2Na^{+}_{вод},$$

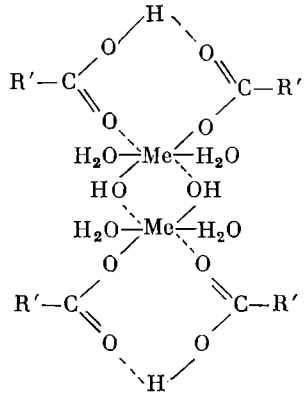
$$2MeR_{2орг} + 2H_2O_{вод} \rightleftarrows (MeROH \cdot HR)_{2орг}.$$

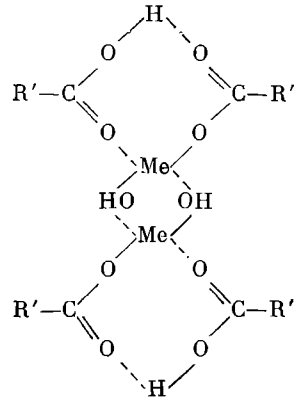
Основные соли в силу несимметричности строения, по-видимому, димеризованы, хотя возможна димеризация и средних солей. Возможно, также, что часть молекул воды, сольватирующих ион металла в исходном растворе, остается в молекуле образующегося соединения. В соответствии с этим структурные формулы средних солей могут иметь вид





а основных солей





Высокая растворимость образующихся соединений в углеводородах (более высокая, чем солей кислот алифатического ряда) объясняется разветвленностью углеводородной цепи нафтеновых кислот. При недостатке молекул экстрагента для сольватации основных солей растворимость их в углеводородах понижается. Последнее имеет место при повышении pH до 9—10, когда нафтеновая кислота в виде нафтената натрия переходит в водную фазу.

Из всех исследованных металлов наименее склонна к образованию основных солей медь, но средние соли меди при повышении концентрации в органической фазе димеризуются, что приводит к резкому возрастанию вязкости этих фаз. Образование основных солей кобальта, никеля и цинка подтверждается как изменением pH в процессе потенциометрического титрования, так и анализом органических фаз, получаемых различными методами (титрованием, экстракцией, синтезом соединений).

В органических фазах, полученных при смешении растворов солей металлов и нафтената натрия в присутствии керосина (табл. 4), общее количество анионов ($R^- + OH^-$) эквивалентно количеству металлов. Даже при недостатке нафтената натрия часть экстрагента находится

Таблица 4

Состав органических фаз, полученных смешением растворов сульфатов металлов и нафтената натрия в присутствии керосина

Ион металла	Введено нафтената натрия, *экв* на *экв* металла	pH равновесной водной фазы	Концентрация по данным химического анализа, *г-экв/л*: Металл	HR + R⁻	$H_2O + OH^-$	Концентрация R⁻ по данным ИК спектроскопии, *г-экв/л*	Извлечено металла в органическую фазу, %	Число ионов на 1 ион металла: R⁻	OH⁻	R⁻ + OH⁻	Число молекул HR на 1 ион металла	Возможный состав соединения
Ni^{2+}	0,78	7,00	0,550	0,578	0,280	0,304	77,7	1,10	1,00	2,10	1,00	$NiOHR \cdot HR$
Co^{2+}	0,77	7,20	0,448	0,536	0,180	0,248	67,6	1,10	0,81	1,91	1,28	$CoOHR \cdot HR$
Zn^{2+}	0,78	6,00	0,443	0,487	0,150	0,314	72,7	1,42	0,68	2,10	0,78	ZnR_2 и $ZnOHR \cdot HR$
Fe^{3+}	0,47	2,50	0,231	0,720	0,105	< 0,10	20,2	< 1,00	1,13	< 2,00	6,60	$[Fe(H_2R_2)_3OH]CO_3$
Fe^{3+}	0,57	2,25	0,422	1,150	0,105	< 0,10	43,5	< 1,00	0,75	< 2,00	7,00	
Na^+	1,00	9,10	0	0	—	0	0	—	—	—	—	

Примечание. Содержание ($OH^- + H_2O$) определено методом Фишера и принято равным концентрации OH^-. Для соединения железа анионы нафтеновой кислоты определены приближенно, так как полоса поглощения сильно изменена.

в молекулярной форме. В то же время непосредственного перехода нафтената натрия в органический слой не происходит.

Наличие экстрагента в виде тонко диспергированной самостоятельной фазы подтверждается и наблюдающейся линейной зависимостью между логарифмом коэффициента распределения двухвалентных металлов и величиной pH при значительном изменении концентрации экстрагента (рис. 4). Подобное предположение высказали К. К. Колеман и др. [1964].

Образование полутвердых (пастообразных) масс в случае экстракции кальция, при высокой растворимости его средних нафтенатов в углеводородах (установлено при исследовании свойств синтезированных соединений), объясняется, по-видимому, как полимеризацией образующихся нафтенатов вследствие высокой полярности молекул [Мацуура, Фунакоси, 1957], так и гидролизом. При этом степень сольватации образующихся соединений уменьшается за счет перехода экстрагента в водную фазу (pH $>$ 9).

При экстракции металлов, способных образовывать ионы различной валентности (Fe, Co, Mn), происходит окисление металлов, что подтверждается изменением цвета органической фазы, а в случае железа — анализом реэкстракта.

Экстракция трехвалентных металлов, способных образовывать основные соли при pH $<$ 3—4 (Fe, Al), когда нафтеновые кислоты находятся главным образом в молекулярной форме (константа диссоциации их приблизительно равна $1 \cdot 10^{-5}$) протекает следующим образом. При pH = 2,6 ÷ 3,0 железо образует ионы состава $[Fe(H_2O)_5OH]_n^{2n+}$ [Гринберг, 1951; Бъеррум, 1961], экстракция которых требует не менее чем шестикратного избытка экстрагента, что обусловлено необходимостью замены молекул воды молекулами димеризованной нафтеновой кислоты и сольватации образующегося соединения. Процесс экстракции можно выразить суммарным уравнением

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{вод} + x\,(HR)_{2орг} \rightleftarrows [Fe(H_2R_2)_5OH]^{2+}\,(x-5)\,(HR)_{2орг} + H^{+}_{вод} + 5H_2O_{вод}.$$

Анализ органических фаз, полученных при указанных значениях pH, методом ИК спектроскопии указывает на практическое отсутствие в них анионов экстрагента.

Полное связывание экстрагента при шестикратном его избытке подтверждается и данными потенциометрического анализа (рис. 10). Характер кривой титрования железа и алюминия одинаков при стехиометрическом количестве экстрагента и его шестикратном избытке, а для меди при шестикратном избытке он значительно изменяется (наблюдается отдельная волна титрования свободной кислоты). Подобное изменение в случае первых двух металлов имеет место только при 12-кратном избытке экстрагента.

При недостаточном количестве экстрагента в органическую фазу извлекается лишь часть металла и повышение pH приводит к образованию комплексных ионов типа $[Fe_4O_3(OH)_5]^{+}$ [Звягинцев и Лопатто, 1962], которые в присутствии ионов Co_3^{2-} дают легко полимеризующиеся соединения

$$8\,[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{вод} + 12Na_2CO_{3вод} \rightleftarrows [Fe_4O_3(OH)_5]_2CO_{3тверд} +$$
$$+ 11CO_{2газ} + 24Na^{+}_{вод} + 43H_2O_{вод}.$$

Исчезновение образующейся твердой фазы возможно только при повышении pH до 5,5—6,5. В этом случае анализ органической фазы при

эквивалентном количестве экстрагента позволяет предположить следующую реакцию:

$$[Fe_4O_3(OH)_5]_2CO_{3тверд} + 12(HR)_{2орг} \rightleftarrows 4[Fe(OH)_2R \cdot (HR)_{2орг}]_2 + CO_{2газ} + H_2O_{вод}.$$

Повышение pH вызывает изменение состава и ранее экстрагированных соединений

$$2[Fe(H_2R_2)_5OH]CO_{3орг} \rightleftarrows [Fe(OH)_2R \cdot (HR)_2]_{2орг} + 7(HR)_{2орг} + 2CO_{2газ}.$$

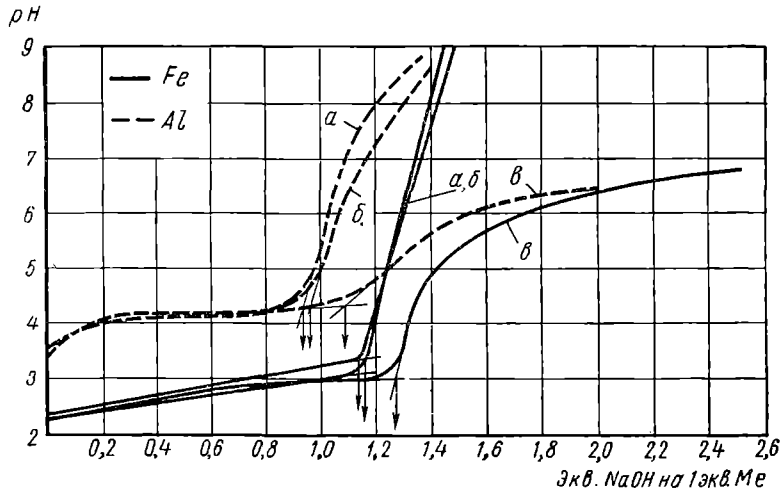
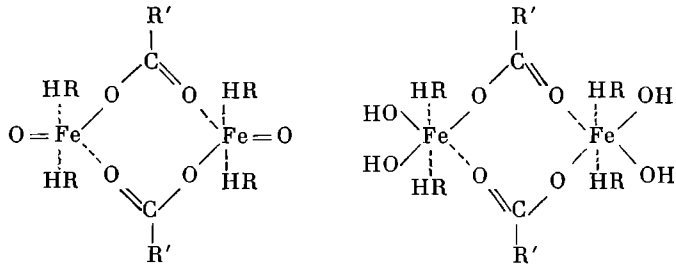


Рис. 10. Потенциометрическое титрование солей железа и алюминия едким натром при различном количестве нафтеновой кислоты. Число эквивалентов HR на 1 *экв* металла: *а* — 1,13; *б* — 6—7; *в* — 13—14.

Несимметричность образующегося соединения заставляет предположить его димеризацию, допустимо также отделение молекул воды. Возможны структурные формулы соединений



При замене соды едким натром характер процесса не изменяется, но образующаяся твердая фаза $[Fe_4O_3(OH)_5]OH$ в большей степени взаимодействует с нафтеновой кислотой, чем соответствующий карбонат. Это несколько уменьшает количество образующейся твердой фазы.

Характер процесса экстракции не изменяется и при использовании солей нафтеновой кислоты. Количество образующейся твердой фазы возрастает с увеличением продолжительности перемешивания в определенном диапазоне значений pH. Наличие сольватированных основных солей железа в органической фазе при практическом отсутствии анионов экстрагента, в случае использования нафтената натрия и $pH < 3$ подтверждается данными табл. 4.

Неизменность соотношения между количествами железа и аниона экстрагента в органических фазах при pH $>5-6$ и любом количестве экстрагента, различной концентрации растворов и различном способе повышения pH достаточно уверенно подтверждает состав конечных соединений и доказывает невозможность получения средних нафтенатов железа. Экстракция алюминия протекает аналогично экстракции железа с той лишь разницей, что образующиеся основные соли имеют состав $AlOHR_2 \cdot 3HR$ и значительно менее растворимы в углеводородах, чем основные соли железа. Возможно, это объясняется легкой полимеризуемостью этих соединений [Мацуура, Фунакоси, 1957; Трапезников, Шалопалкина, 1963].

Получение жидких органических фаз в случае алюминия требует не менее чем шестикратного избытка экстрагента. Малая растворимость нафтената алюминия в углеводородах и определяет различное расположение алюминия в ряду металлов, по данным потенциометрического титрования и данным экстракции.

Выводы

1. Нафтенаты образуются при pH более низких, чем гидраты окиси (или основные соли) тех же металлов. Различие величин pH образования этих соединений возрастает с ростом pH гидратообразования. По возрастанию pH в процессе образования нафтенатов металлы располагаются в следующий ряд: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}

При изменении концентрации растворов расположение металлов с близкими значениями pH мылообразования (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} или Ca^{2+}, Mg^{2+}) может изменяться.

2. Полная экстракция ряда двухвалентных металлов возможна эквивалентным количеством нафтеновой кислоты в виде 1,0—1,5 N растворов в керосине. Каждый металл экстрагируется в определенном, довольно узком интервале значений pH. Образующиеся органические фазы легко подвижны и имеют низкую вязкость (5—10 *спз*, удельный вес 0,82—0,85).

Во избежание образования промежуточных твердых фаз реагент, обеспечивающий необходимое значение pH, должен вводиться в присутствии экстрагента при интенсивном перемешивании. В процессе экстракции металлы переменной валентности (Fe, Mn, Co) частично окисляются.

3. При экстракции трехвалентных металлов (Al, Fe) эквивалентным количеством экстрагента в интервале pH от 2,6 до 4,6 образуется твердая фаза, представляющая собой смесь основных солей металлов, не взаимодействующих с экстрагентом. Особенно интенсивно и обильно подобные соли образуются в присутствии ионов карбонатов. Исчезновение твердой фазы требует значительного повышения pH (до 5—6), причем в случае железа при этом образуется жидкая органическая фаза, тогда как получение такой же фазы в случае алюминия возможно только при избытке экстрагента. Избежать образования твердых фаз можно только введением щелочи в присутствии не менее чем шестикратного избытка экстрагента.

4. По возрастанию величины pH, соответствующей экстракции половины металла эквивалентным количеством нафтеновой кислоты из растворов концентрацией 0,1—0,2 *м/л* при введении соды, металлы располагаются в следующий ряд: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}

Расположение металлов, экстрагирующихся при близких значениях H (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}), может изменяться в зависимости от концентрации

металла и экстрагента, количества экстрагента и состава реагента нейтрализатора (сода, едкий натр).

5. Химическим анализом органических фаз и исследованием их методом ИК спектроскопии установлен состав экстрагирующихся соединений и высказано предположение о их структуре, а также механизме процесса. Двухвалентные металлы образуют средние или основные нафтенаты, сольватированные экстрагентом, хорошо растворимые в углеводородах. Растворимость основных солей резко понижается при уменьшении степени их сольватации. Трехвалентные металлы при низких значениях pH экстрагируются в виде сольватированных основных солей минеральных кислот, образование которых требует избытка экстрагента (не менее шестикратного), а при высоких значениях pH — в виде основных солей нафтеновых кислот, сольватированных экстрагентом. Подобные соединения железа хорошо растворимы в углеводородах, а алюминия — только в избытке экстрагента.

6. Особенности экстракции трехвалентных металлов делают возможным их избирательную экстракцию только избытком экстрагента. При стехиометрическом количестве экстрагента железо можно отделить избирательной реэкстракцией. Высокая растворимость нафтенатов большинства цветных металлов в углеводородах обусловливает преимущества нафтеновых кислот перед кислотами алифатического ряда.

ЛИТЕРАТУРА

Бриттон Х. Т. С. Водородные ионы. Химтеорет, 1936.

Бъеррум Я. Образование аминов металлов в водных растворах. ИЛ, 1961.

Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Гос. НТИ хим. лит., 1951.

Звягинцев О. Е., Лопатто Ю. С. Четырехъядерные оксикарбонатные комплексные соединения трехвалентного железа. Ж. неорганич. химии, т. 7, вып. 6, 1962.

Колеман К. и др. Экстракция в аналитической химии. ИЛ, 1964.

Мацуура, Фунакоси. «Кагаку кореики», ВНИТИ Совета Министров и АН СССР, т. 11, № 12, 1957.

Наметкин С. С. Химия нефти, Изд-во АН СССР, 1955.

Рыбак Б. М. Нафтеновые кислоты. Гостоптехиздат, 1948.

Трапезников А. А., Шалопалкина Т. Г. Деформационные, тиксотропные свойства и старение геля нафтената алюминия. Коллоид. ж. № 6, т. 25, 1963.

Харичков К. В. О применении нафтеновых кислот при химическом анализе. Ж. рус. хим.-физ. об-ва, т. 42, 1910.

Харичков К. В. О естественной аналитической классификации металлов на основании свойств нафтеновокислых солей. Ж. рус. физ-хим. об-ва, т. 42, 1910, т. 44, 1912.

Шихеева Л. В. Об экстракции ионов некоторых цветных металлов нафтеновыми кислотами. Зап. ЛГИ, т. XLII, вып. 3, 1963.

Шихеева Л. В. О составе соединений, образующихся при экстракции кобальта (II) нафтеновыми кислотами. Ж. неорганич. химии, т. 10, вып. 6, 1965.

Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А. Применение нафтеновых кислот в качестве экстрагентов металлов из водных растворов. Азербайдж. хим. ж. № 3, АН АССР, 1962.

Fletcher A. W. Britich. patent, 22263/59, 29/VI, 1959; № 915428, 9/I, 1963.

Fletcher A. W., Flett D. S. J. Appl. chem., vol. 14, № 6, 1964.

Fletcher A. W., Flett D. S., Wilson J. C. Bull. Inst. Min. Met., № 73, 1964.

Fletcher A. W., Flett D. S. Intern. conf. chem. solv. extrect. Met., 1965.

Fletcher A. W., Hester K. D. Trans. E. M. E., № 3, 1964.

Fletcher A. W., Wilson J. C. Bull. Inst. Min. Met., № 652, 1961.

Olteanu M., Mira E., Moldovan I. Rev. chim., Bucharest, 14, 1963.